

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 849 355 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
24.06.1998 Patentblatt 1998/26

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C11D 17/06**, C11D 11/04,  
C11D 3/08, C11D 3/37,  
C11D 3/22

(21) Anmeldenummer: **97121407.7**

(22) Anmeldetag: **05.12.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **21.12.1996 DE 19653949**  
**12.05.1997 DE 19719888**

(71) Anmelder:

- **Clariant GmbH**  
65929 Frankfurt am Main (DE)
- **STOCKHAUSEN GmbH & CO. KG**  
47805 Krefeld (DE)

(72) Erfinder:

- **Schimmel, Günther, Dr.**  
50374 Erfstadt (DE)
- **Bauer, Harald, Dr.**  
50170 Kerpen (DE)
- **Holz, Josef**  
50374 Erfstadt (DE)
- **Thewes, Volker**  
40789 Monheim (DE)
- **Mertens, Richard, Dr.**  
47803 Krefeld (DE)
- **Hardt, Peter, Dr.**  
40789 Monheim (DE)
- **Berghahn, Matthias, Dr.**  
47805 Krefeld (DE)
- **Müller, Thomas, Dr.**  
40670 Meerbusch (DE)

(54) **Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente**

(57) Die Erfindung betrifft eine pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

EP 19 355 A2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Handelsübliche Wasch- und Reinigungsmittel enthalten eine Vielzahl von Inhaltsstoffen, die eine Reihe unterschiedlicher Funktionen erfüllen. Wichtig für die Qualität solcher Wasch- und Reinigungsmittel ist sowohl die Art und Menge der verwendeten Inhaltsstoffe als auch die Art und Reihenfolge der Zusammengabe dieser Inhaltsstoffe.

So sind die Hauptkomponenten in modernen Textilwaschmitteln unter anderem Tenside, Bleichmittel, Waschalkalien und die sogenannten Builder. Die Hauptkomponenten für Reinigungsmittel und Geschirrspülmittel sind entsprechend vor allem Builder, Bleiche, Alkalien, Dispergatoren und Enzyme.

Ein idealer Builder für Textilwaschmittel erfüllt eine Reihe von Funktionen und trägt beispielsweise erheblich zur Wasserenthärtung bei. Darüber hinaus soll er ein möglichst hohes Tragevermögen für flüssige Komponenten aufweisen und eine ausreichende Pufferung der Waschlauge ermöglichen.

Die bisher am häufigsten eingesetzten Builder sind Natriumtripolyphosphat (NaTPP), die Zeolithe A und P und kristalline Silikate wie beispielsweise  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , der auch als SKS-6 bezeichnet wird.

Die Wasserenthärtung (Entfernung oder Bindung der die Wasserhärte verursachenden Calcium- und/oder Magnesium-Ionen) erfolgt mit den vorgenannten Buildern auf unterschiedliche Art und Weise. So löst sich das Natriumtripolyphosphat und bildet mit den Calcium- und Magnesiumionen lösliche Komplexe, die während des Waschvorgangs nicht stören.

Die Zeolithe und auch die Schichtsilikate hingegen bilden mit den Calcium- und Magnesium-Ionen unlösliche Komplexe. Dabei werden mit den Zeolithen erheblich höhere Mengen an unlöslichen Komplexen erhalten. Diese als Feststoff in der Waschlauge vorliegenden Teilchen müssen durch zusätzliche Waschmittel-Inhaltsstoffe in der Schwebelage gehalten werden und dürfen sich nicht auf der Textilfaser ablagern. Das gleiche gilt für andere (feste) Schmutzpartikel und gegebenenfalls ausgefällte Bestandteile der Wasserhärte.

Reinigungsmittel für die maschinelle Reinigung von Geschirr müssen ebenfalls Komponenten enthalten, die in der Lage sind, den abgelösten Schmutz in der Schwebelage zu halten und die Wiederablage auf das Spülgut zu verhindern.

Geeignete zusätzliche Waschmittel-Inhaltsstoffe sind die sogenannten Cobuilder, die auch als Polyelektrolytverbindungen bezeichnet werden. Hierzu gehören Citronensäure, Nitrilotriessigsäure, Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure, Polyasparaginsäure und Stärkeoxidaationsprodukte. Die vorgenannten Inhaltsstoffe lassen sich auch in Reinigungsmitteln und Geschirrspülmitteln einsetzen.

Von besonderem Interesse sind die Polycarboxylate, die als Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 2.000 bis 100.000 eingesetzt werden. Sie bestehen aus unterschiedlichen Carbonsäuren und den entsprechenden Monomeren. In pulverförmigen Textilwaschmitteln und auch in Geschirrspülmitteln werden sie üblicherweise in Form ihrer neutralen Natriumsalze, fest oder auch in wässriger Lösung, eingesetzt.

In gängigen Textilwaschmitteln betragen die Mengen an Builder üblicherweise 10 bis 40 Gew.-% und die an Cobuilder üblicherweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des pulverförmigen Textilwaschmittels. Für Reinigungs- und Geschirrspülmittel sind die Mengenzugaben in einer ähnlichen Größenordnung.

Pulverförmige Textilwaschmittel, die kristalline Silikate als Builder enthalten, benötigen üblicherweise geringere Mengen an Cobuilder als solche, die nur Zeolith A als Builder enthalten.

Allerdings kann Zeolith A in Geschirrspülmitteln wegen seiner Unlöslichkeit nicht eingesetzt werden, hier kommen nur lösliche Komponenten in Frage.

Die Qualität bzw. die Wirkungsweise eines solchen Builder/Cobuilder-Systems für Textilwaschmittel läßt sich beispielsweise mit dem sogenannten Sekundärwaschverhalten messen. Das Sekundärwaschverhalten sagt insbesondere aus, inwieweit ein solches Builder/Cobuilder-System in der Lage ist, Ablagerungen auf den Waschefasern zu verhindern. Zur Messung wird das gewaschene Gewebe verascht und die Aschemenge gravimetrisch bestimmt.

Die Wirkungsweise der vorgenannten Builder/Cobuilder-Systeme kann für Geschirrspülmittel hinsichtlich der Wiederanschmutzung von bereits gereinigtem Spülgut durch visuelles Abmischen quantitativ mit Hilfe eines Benetzungssystems erfaßt werden.

Nach den üblichen Verfahren werden die Natrium-Polycarboxylate bei der Waschpulverherstellung sowohl als wässrige Lösung als auch in Pulverform eingebracht. Dabei wird die wässrige Lösung auf die anderen festen Waschmittelkomponenten aufgesprüht, um ein insgesamt rieselfähiges Produkt zu erhalten. Eine Komponente mit besonders guter Saufähigkeit ist das Schichtsilikat SKS-6 der Hoechst AG, Frankfurt am Main, welches in der Lage ist, eine gute Rieselfähigkeit des Waschpulvers zu gewährleisten.

Feine Pulvermischungen aus SKS-6 und dem Natriumsalz eines Polycarboxylats weisen zwar bereits gute waschtechnische Eigenschaften auf, ebenso wie teilweise die bereits eingangs erwähnten anderen Builder Natriumtripolyphosphat und Zeolith, jedoch ist die Qualität solcher Systeme, betreffend vor allem das Sekundärwaschvermögen, noch nicht befriedigend. Ebenso ergibt sich beim Einsatz solcher Mischungen für Geschirrspülmittel teilweise der

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, mit dem die vorgenannten Nachteile überwunden werden können und mit dem hervorragende Wasch- und Reinigungsergebnisse, insbesondere betreffend das Sekundärwaschvermögen, erreicht werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch eine pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Reaktionsprodukt aus einem alkalischen Silikat und einem sauren Polycarboxylat enthält.

Bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von alkalischem Silikat zum sauren Polycarboxylat (40 bis 1) : 1.

Besonders bevorzugt beträgt das Gewichtsverhältnis von alkalischem Silikat zum sauren Polycarboxylat (20 bis 2) : 1.

Bevorzugt wird als saures Polycarboxylat ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren eingesetzt.

Bevorzugt enthält die pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente 50 bis 98 Gew.-% alkalisches Silikat und 2 bis 50 Gew.-% eines Copolymeren aus 10 bis 70 Gew.-% Maleinsäure, 20 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, 1 bis 50 Gew.-% Vinylacetat und 0 bis 10 Gew.-% weiteren Monomeren mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 70 %.

Bevorzugt handelt es sich bei dem alkalischen Silikat um ein solches der Formel  $x M_2O \cdot y SiO_2 \cdot z H_2O$  mit einem Molverhältnis von  $SiO_2$  zu  $M_2O$  von (1 bis 3,5) : 1 und  $z = 0$  bis 4 und  $M = Na$  und/oder  $K$ , welches bis zu 1 Gew.-% an weiteren Elementen und/oder Verbindungen enthalten kann.

Bevorzugt handelt es sich bei dem alkalischen Silikat um eine amorphe Natriumsilikat.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem alkalischen Silikat um eine kristalline Natriumsilikat.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem alkalischen Silikat um eine kristalline Natriumschichtsilikat.

Bei den weiteren Elementen und/oder Verbindungen handelt es sich bevorzugt um Aluminium, Titan, Eisen, Calcium, Magnesium und/oder deren Verbindungen.

Die vorstehende Aufgabe wird ebenfalls gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß man auf ein alkalisches Silikat eine saure Polycarboxylat-Lösung aufbringt.

Bevorzugt bringt man auf 100 Gewichtsteile alkalisches Silikat 2 bis 60 Gewichtsteile an saurer Polycarboxylat-Lösung auf.

Besonders bevorzugt bringt man auf 100 Gewichtsteile alkalisches Silikat 10 bis 40 Gewichtsteile an saurer Polycarboxylat-Lösung auf.

Bevorzugt wird als Polycarboxylat-Lösung ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren eingesetzt.

Bevorzugt bringt man die saure Polycarboxylat-Lösung in einem Feststoffmischer, der eine Flüssigkeit-Aufdüsrichtung enthält, auf das alkalische Silikat auf.

Bevorzugt wird das Reaktionsprodukt aus alkalischem Natriumsilikat und saurer Polycarboxylat-Lösung bei Temperaturen von 40 bis 150 °C für eine Zeit von 5 bis 120 Minuten getrocknet.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Waschmitteln.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Waschmitteln nach dem Trockenmischverfahren verwendet.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen für das Reinigen von harten Oberflächen verwendet.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Geschirreinigerzusammensetzungen.

Bevorzugt wird die erfindungsgemäße pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente zur Herstellung von Geschirreinigerzusammensetzungen für die maschinelle Reinigung von Geschirr verwendet.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente sind als Polycarboxylate nicht neutralisierte Säuregruppenhaltige und/oder teilweise neutralisierte Säuregruppenhaltige Polymere geeignet.

Hierzu gehören die Homopolymere der Acrylsäure oder der Methacrylsäure bzw. deren Copolymere mit weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Acrolein, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Vinylacrylsäure, Allylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Meth(allylsulfonsäure), Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamidomethylpropanphosphonsäure, sowie Phosphorsäuregruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure und Acrylamidomethylpropanphosphonsäure und deren Salze sowie Hydro-

Die vorgenannten Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A-23 57 036, DE-A-44 39 978, EP-A-0 075 820 oder der EP-A-0 451 508 beschrieben.

Für die erfindungsgemäße Anwendung sind insbesondere biologisch abbaubare Terpolymere geeignet, die sich durch Polymerisation von

- a) 10 bis 70 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen bzw. deren Salze
- b) 20 bis 85 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen bzw. deren Salze
- c) 1 bis 50 Gew.-% einfach ungesättigte Monomere, welche nach der Verseifung Hydroxylgruppen an der Polymerkette freisetzen
- d) 0 bis 10 Gew.-% weiterer, radikalisch copolymerisierbarer Monomere.

wobei die Summe der Monomeren nach a) bis d) 100 Gew.-% beträgt, in wäßriger Lösung und Verseifung der Monomere nach c) erhalten lassen. Für die erfindungsgemäße Anwendung wird eine Verseifung im sauren Milieu bevorzugt. Produkte der vorstehend genannten Art sind in der DE-A-43 00 772 und in der DE-A-195 16 957 beschrieben.

Ebenfalls geeignet für die erfindungsgemäße Anwendung sind Pfropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden und modifizierten Polysacchariden, wie sie in der DE-A-40 03 172 und DE-A-44 15 623 beschrieben sind. Die in der EP-A-0 457 025 beschriebenen Pfropfpolymerisate mit Proteinen tierischen und pflanzlichen Ursprungs, insbesondere auch mit modifizierten Proteinen, sind ebenfalls für die erfindungsgemäße Anwendung gut geeignet.

Aus der Gruppe der Pfropfcopolymerisate werden bevorzugt Copolymerisate aus Zucker oder anderen Polyhydroxyverbindungen und einer Monomermischung der folgenden Zusammensetzung eingesetzt:

- a) 45 bis 96 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäure oder Mischungen von C<sub>3</sub> bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren und/oder deren Salze mit einwertigen Kationen
- b) 4 bis 55 Gew.-% monoethylenisch ungesättigte Monosulfonsäuregruppen enthaltende Monomere, monoethylenisch ungesättigte Schwefelsäureester, Vinylphosphonsäure und/oder die Salze dieser Säuren mit einwertigen Kationen
- c) 0 bis 30 Gew.-% wasserlösliche, monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mit 2 bis 50 Mol Alkylenoxid pro Mol monoethylenisch ungesättigter Verbindung modifiziert sind.

Solche Verbindungen werden in der DE-A-42 21 381 und in der DE-A-43 43 993 beschrieben.

Weitere geeignet Polymere sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Derivate in nicht oder nur teilneutralisierter Form. Üblicherweise fallen die Polyasparaginsäuren in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze an. Man kann hieraus die nicht oder nur teilneutralisierten Produkte durch Zugabe entsprechender Mengen organischer oder anorganischer Säuren und ggf. Abtrennung der entstehenden Salze gewinnen.

Solche Produkte lassen sich auch durch die thermische Umsetzung von Maleinsäure und Ammoniak oder durch die Kondensation von Asparaginsäure und die anschließende Hydrolyse des entstandenen Polysuccinimids erhalten. Die Herstellung solcher Produkte ist beispielsweise in der DE-A-36 26 672, DE-A-43 07 114, DE-A-44 27 287, EP-A-0 612 784, EP-A-0 644 257 und der PCT/NO 92/14753 beschrieben.

Besonders geeignet für die Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittelkomponente sind Pfropfpolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Salze der Polyasparaginsäure, wie sie üblicherweise bei der zuvor beschriebenen Hydrolyse des Polysuccinimids anfallen. Hierbei kann auf die sonst notwendige Zugabe von Säure zur Herstellung der nur teilneutralisierten Form der Polyasparaginsäure verzichtet werden. Die Menge an Polyaspartat wird üblicherweise so gewählt, daß der Neutralisationsgrad aller im Polymerisat eingebauter Carboxylgruppen 80 %, vorzugsweise 60 %, nicht überschreitet. Produkte der vorgenannten Art werden in der PCT/NO 94/01486 näher beschrieben.

Als bevorzugte Bereiche für die zuvor beschriebenen Polymere gelten:

Mittlere Molmasse	1 000 bis 100 000 g/mol, bevorzugt 2 000 bis 70 000 g/mol und besonders bevorzugt 2 000 bis 35 000 g/mol
Neutralisationsgrad der Säuregruppen	0 bis 90 %, bevorzugt 30 bis 70 %
Wassergehalt der Polymerlösungen	30 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%
Viskosität der Polymerlösungen	weniger als 600 Pa·s bei 20 °C

Der pH-Wert der Polymerlösung sollte kleiner 5,5 sein.

Die Herstellung der Copolymerisate wird durch die nachfolgenden Beispiele Polymer 1 bis Polymer 5 beschrieben.

## Polymer 1

In einem Reaktor mit Rührwerk, Heiz- und Kühleinrichtungen, Destillationskolonne, Innenthermometer und Dosiereinrichtungen werden 150 g Maleinsäureanhydrid, 200 g Natronlauge (50 Gew.-%), 360 g Wasser und 0,01 g Ammoniumeisensulfat (Mohr'sches Salz) vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt man gleichzeitig mit der Zudosierung von 275 g Acrylsäure in 200 g Wasser und 100 g Natronlauge (50 Gew.-%) und einer zweiten Lösung von 1,5 g Natriumpersulfat und 15 g Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) in 75 g Wasser. Die Gesamtzeit der Zudosierung beträgt 4 Stunden. Man läßt eine Stunde nachrühren und destilliert anschließend etwa 350 g Wasser ab. Man erhält eine leicht trübe, hochviskose Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 55 Gew.-%, einem pH-Wert von 5,0 und einer Brookfield-Viskosität von 580 Pa·s bei 20 °C. Das Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, beträgt 69 500 g/mol.

## Polymer 2

In dem zuvor beschriebenen Reaktor werden 230 g Maleinsäureanhydrid, 340 g Natronlauge (50 Gew.-%), 410 g Wasser und 0,3 g Ammoniumeisensulfat (Mohr'sches Salz) vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt man gleichzeitig mit der Zudosierung einer Lösung von 293 g Acrylsäure in 158 g Wasser und 130 g Natronlauge (50 Gew.-%) und einer zweiten Lösung von 16 g Natriumpersulfat und 135 g Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) in 83 g Wasser. Die Gesamtzeit der Zudosierung beträgt 4 Stunden. Man läßt eine Stunde nachrühren und destilliert anschließend etwa 540 g Wasser ab. Man erhält eine hellbraune, klare Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 55 Gew.-%, einem pH-Wert von 5,3 und einer Brookfield-Viskosität von 4 700 mPa·s bei 20 °C. Das Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, beträgt 5 500 g/mol.

## Polymer 3

In dem zuvor beschriebenen Reaktor werden 178 g Maleinsäureanhydrid, 240 g Natronlauge (50 Gew.-%), 360 g Wasser, 12 g Natriummethallylsulfonat und 0,01 g Ammoniumeisensulfat (Mohr'sches Salz) vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt man gleichzeitig mit der Zudosierung von 230 g Acrylsäure und 60 g Vinylacetat in 75 g Wasser und 90 g Natronlauge (50 Gew.-%) und einer zweiten Lösung von 10 g Natriumpersulfat und 80 g Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) in 75 g Wasser. Die Gesamtzeit der Zudosierung beträgt 4 Stunden. Man läßt eine Stunde unter Rückfluß nachrühren und destilliert anschließend etwa 420 g Wasser ab. Man erhält eine viskose Lösung mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 55 Gew.-%, einem pH-Wert von 4,8 und einer Brookfield-Viskosität von 55 000 mPa·s bei 20 °C. Das Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, beträgt 21 000 g/mol.

## Polymer 4

In dem zuvor beschriebenen Reaktor werden 88 g Maleinsäureanhydrid, 130 g Natronlauge (50 Gew.-%), 0,01 g Ammoniumeisensulfat (Mohr'sches Salz) und 450 g einer 25 gew.-%igen Polyasparaginsäure-Natriumsalz-Lösung mit einem mittleren Molekulargewicht von 12 000 g/mol vorgelegt und unter Rühren auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur beginnt man gleichzeitig mit der Zudosierung einer Lösung von 205 g Acrylsäure, 150 g Wasser und 90 g Natronlauge (50 Gew.-%) und einer zweiten Lösung von 5 g Natriumpersulfat und 10 g Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%) in 75 g Wasser. Die Gesamtzeit der Zudosierung beträgt 4 Stunden. Man läßt eine Stunde nachrühren und destilliert anschließend etwa 300 g Wasser ab. Man erhält ein viskoses, braunes Produkt mit einem Trockensubstanzgehalt von etwa 55 Gew.-%, einem pH-Wert von 5,0 und einer Brookfield-Viskosität von 84 000 mPa·s bei 20 °C. Das Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie, beträgt 60 000 g/mol.

## Polymer 5

In dem zuvor beschriebenen Reaktor werden 200 g Wasser, 80 g Acrylsäure, 60 g Saccharose und 20 g Natriummethallylsulfonat vorgelegt und bei 20 °C mit 16 g Natronlauge (50 Gew.-%) neutralisiert. Die Polymerisation wird bei 20 bis 25 °C durch die Zugabe von 5 g Mercaptoethanol, 0,01 g Ammoniumeisensulfat (Mohr'sches Salz) und 1,6 g Wasserstoffperoxid (30 Gew.-%) gestartet. Der Ansatz erwärmt sich auf ca. 80 bis 90 °C. Man ruht weitere 30 Minuten bei 75-85 °C und gibt anschließend 4 g Natriumperoxodisulfat und 4 g Natriumdisulfid zur Reaktionsmischung. Man läßt weitere 90 Minuten ruhen und destilliert anschließend unter vermindertem Druck Wasser ab, bis man einen Feststoffgehalt von ca. 55 Gew.-% erreicht hat. Die klare Polymerlösung hat einen pH-Wert von 3,7 und eine Brookfield-Viskosität von 190 mPa·s bei 20 °C. Das Gewichtsmittel der Molmasse, bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie,

Die nachfolgenden Beispiele 1 bis 8 beschreiben die Herstellung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente und ihre Anwendung

#### Beispiele 1 bis 3

In einem Lödige-Pflugscharmischer werden jeweils 2 kg SKS-6 Pulver mit einer wäßrigen Lösung des Polymers 3 besprüht. Die eingesetzten Mengen sind der Tabelle 1 zu entnehmen. Dabei entstehen stark granulierende Pulver, die mit zunehmendem Polymer-Anteil leicht klebrig werden. Die Pulver werden bei 120 °C für 10 Minuten im Wirbelbett getrocknet.

Durch diese Trocknung wird die Rieselfähigkeit der Pulver erheblich verbessert, erkennbar am sog. Fließfaktor in der Tabelle 1.

Die Pulver besitzen im Vergleich zu reinem SKS-6 eine deutlich verminderte Alkalinität, wie gemäß Abbildung 1 aus der Darstellung der Reservealkalinität (Titrationskurve von jeweils 2 g Produkt mit 1n HCl) hervorgeht. Die Reservealkalinität gibt an, wieviel Säure benötigt wird, um eine Substanz auf einen bestimmten pH-Wert oberhalb 5 abzusäuen.

Tabelle 1

Herstellung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente mit einem Einsatz von jeweils 2 kg SKS-6 Pulver						
Beispiel	Menge an Polycarboxylatlösung	pH-Wert der feuchten Komponente*	nach Trocknung		Fließfähigkeit**	
			% H <sub>2</sub> O	% Aktivsubstanz Cobuilder	feucht	getrocknet
1	222	11,66	3,5	5,6	15	23
2	500	11,59	5,5	11,5	11	28
3	1.140	11,4	8	22	11	270

\*gemessen als 0,1 % ige Lösung

\*\*Fließfähigkeit: Der sog. Fließfaktor (FFC) nach Jenike wird mittels Scherkraftmessung ermittelt und ist ein Maß für die Fließfähigkeit eines Pulvers. Als Richtgrößen gelten: < 1: verhärtet, 1-2: nicht fließend, 2-4: kohäsiv, 4-10: leichtfließend, > 10: freifließend

#### Beispiele 4 und 5 (Vergleich)

Im Lödige-Pflugscharmischer werden bei Textilwaschmittel in Pulverform hergestellt, wobei die Komponenten in der in der Tabelle 2 angegebenen Reihenfolge zusammengegeben werden

#### Beispiele 6 und 7 (erfindungsgemäß)

Es werden pulverförmige Textilwaschmittel entsprechend den Beispielen 4 und 5 hergestellt, jedoch wird an Stelle von reinem SKS-6 eine Mischung aus SKS-6 und der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente SKS-6/Polycarboxylat gemäß Beispiel 3 verwendet. In der Gesamt-Zusammensetzung sind die Beispiele 4 und 6 sowie 5 und 7 gleich und deshalb nebeneinander gesetzt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Inhaltsstoffe	Zusammensetzungen gemäß den Beispielen 4 bis 7			
	% -Gehalt			
	Beispiel 4	Beispiel 6	Beispiel 5	Beispiel 7
SKS-6	40	27,3	20	7,3
Zeolith A	-	-	25	25
Komponente aus Beispiel 3	-	18,15	-	18,15
Natriumpolycarboxylat*	4	-	4	-
LAS	9	9	9	9
Nio-Tensid	8	8	8	8
Natriumpercarbonat	20	20	20	20
TAED	5	5	5	5
Enzyme	2	2	2	2
Entschäumer	1	1	1	1
Natriumsulfat	11	9,55	6	4,55
pH-Wert **	10,9	10,9	10,4	10,3

\* Handelsprodukt ("W74454") der Fa. Stockhausen (getrocknet, pulverförmig)

\*\* Bei 5 g/l Waschpulver und 18° deutscher Wasserhärte (entspricht 180 mg CaO/l)

## Beispiel 8

Die Waschmittel aus den Beispielen 4 bis 7 werden einem Waschtest unterzogen und auf ihre Sekundärwaschwirkung hin geprüft. Dies geschieht, indem 5 Standardgewebe zusammen mit 4,5 kg Ballastgewebe 25 mal gewaschen werden und nach jeder fünften Wasche durch Veraschen des Standardgewebes die anorganischen Gewebeablagerungen bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Waschbedingungen: Wasserhärte 18 °d, Ca:Mg=5:1 (molar), nur Klarwäsche 60 °C, Miele Novotronic W917-Maschine, Dosierung: 75 g pro Waschgang.

Tabelle 3

	Gewebeinkrustierung [% Asche]			
	% Asche nach 25 Waschen			
	Beispiel 4	Beispiel 6	Beispiel 5	Beispiel 7
Frottee (Vossen)	2,71	1,12	2,38	2,08
Baumwolle (Empa)	1,84	0,97	2,05	1,41
Baumwolle (WFK)	3,93	3,51	4,8	3,91
PE/BW (WFK)	2,04	0,96	2,03	1,31
Doppelripp (WFK)	1,79	0,78	1,51	1,41
Durchschnittswerte	2,46	1,47	2,55	2,02

Sowohl aus den Einzel- als auch aus den Durchschnittswerten der Inkrustierung geht deutlich hervor, daß mit der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente gemäß der Erfindung in den Beispielen 6 und 7 wesentlich niedrigere Inkrustierungen als im Vergleich zum Stand der Technik (Beispiele 4 und 5) gefunden werden.

Die Erfindung ist an Hand der folgenden Beispiele 4 bis 7, Beispielen 6 und 7, noch näher zu erläutern.

mensetzung

Hierfür wurden in einem Lödlage-Pflugschärmmischer zwei Maschinengeschirrspülmittel in Granulatform hergestellt, wobei die Inhaltsstoffe in der in der Tabelle 4 angegebenen Reihenfolge vermischt wurden.

Tabelle 4

Zusammensetzungen der Beispiele 9 und 10		
Inhaltsstoffe	Gehalt (Gew.-%)	
	Beispiel 9	Beispiel 10 (Vergleich)
Reinigungsadditiv	31	-
SKS-6	-	20
Natriumcarbonat	19,5	23,5
Nio-Tensid <sup>1)</sup>	1,5	1,5
Trinatriumcitrat-Dihydrat	30	30
Natriumpolycarboxylat <sup>2)</sup>	-	7
TAED <sup>3)</sup>	5	5
Enzyme	3	3
Natriumpercarbonat	10	10

<sup>1)</sup> Genapol 2909 D, Handelsprodukt der Fa. Hoechst, Frankfurt am Main

<sup>2)</sup> Sokalan PA 25 CI, Handelsprodukt der Fa. BASF, Ludwigshafen

<sup>3)</sup> TAED 3873, Handelsprodukt der Fa. Hoechst, Frankfurt am Main

Das in Beispiel 9 eingesetzte Reinigungsmitteladditiv ist ein solches gemäß Tabelle 1, Beispiel 3. Es entspricht in seiner Zusammensetzung etwa der Summe aus SKS-6 und Natriumpolycarboxylat im Beispiel 10.

Die erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelkomponente in der vorliegenden Geschirrspülmittelformulierung des Beispiels 9 zeichnet sich durch ein besonders hohes Reinigungsvermögen aus (Ausprüfung nach DIN 44990). Sie ist besonders geeignet, angebrannte und eiweißhaltige Speisereste und Teeflecken zu entfernen. Daneben weist sie ein ausgeprägtes Dispergierverhalten auf, insbesondere gegenüber faserhaltigen Speiseresten.

Außerdem verhindert die erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelkomponente in der vorliegenden Geschirrspülmittelformulierung Glas- und Dekorschädigung.

#### Patentansprüche

1. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Reaktionsprodukt aus einem alkalischen Silikat und einem sauren Polycarboxylat enthält.
2. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von alkalischem Silikat zum sauren Polycarboxylat (40 bis 1) : 1 beträgt
3. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von alkalischem Silikat zum sauren Polycarboxylat (20 bis 2) : 1 beträgt
4. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarboxylat ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren eingesetzt wird
5. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 50 bis 98 Gew.-% alkalisches Silikat und 2 bis 50 Gew.-% eines Copolymeren aus 10 bis 70 Gew.-% Maleinsäure, 20 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, 1 bis 50 Gew.-%



6. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem alkalischen Silikat um ein solches der Forme  $x \text{ M}_2\text{O} \cdot y \text{ SiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$  mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{M}_2\text{O}$  von (1 bis 3,5) : 1 mit  $z = 0$  bis 4 und  $\text{M} = \text{Na}$  und/oder  $\text{K}$  handelt, welches bis zu 1 Gew.-% an weiteren Elementen und/oder Verbindungen enthalten kann.
- 5 7. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem alkalischen Silikat um amorphes Natriumsilikat handelt.
8. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6,  
10 dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem alkalischen Silikat um ein kristallines Natriumsilikat handelt.
9. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem alkalischen Silikat um ein kristallines Natriumschichtsilikat handelt.
- 15 10. Pulverförmige Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den weiteren Elementen und/oder Verbindungen um Aluminium, Titan, Eisen, Calcium, Magnesium und/oder deren Verbindungen handelt.
11. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente, dadurch gekennzeichnet, daß man aufein alkalisches Silikat eine saure Polycarboxylat-Lösung aufbringt.  
20
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gewichtsteile alkalisches Silikat 2 bis 60 Gewichtsteile saurer Polycarboxylat-Lösung aufbringt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß man auf 100 Gewichtsteile alkalisches Silikat 10 bis 40 Gewichtsteile saurer Polycarboxylat-Lösung aufbringt.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als Polycarboxylat-Lösung ein nicht oder nur teilweise neutralisiertes Homo- und/oder Copolymer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Polyasparaginsäure, Zuckercarbonsäure und/oder weiteren Monomeren eingesetzt wird.  
30
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem Feststoffmischer, der eine Flüssigkeit-Aufdusvorrichtung enthält, die Polycarboxylat-Lösung auf das alkalische Silikat aufbringt.  
35
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsprodukt aus alkalischem Silikat und saurer Polycarboxylatlösung bei Temperaturen von 40 bis 150 °C für eine Zeit von 5 bis 120 Minuten getrocknet wird.
- 40 17. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von Waschmitteln.
18. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von pulverförmigen  
45 Waschmitteln nach dem Trockenmischverfahren.
19. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen.  
50
20. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von Reinigungsmittelzusammensetzungen für das Reinigen von harten Oberflächen.
- 55 21. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von Geschirreinigerzusammensetzungen.

**EP 0 849 355 A2**

22. Verwendung der pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel-Komponente nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 11 bis 16 zur Herstellung von Geschirreinigerzusammensetzungen für die maschinelle Reinigung von Geschirr

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Abb. 1

